

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-052891

(43)Date of publication of application : 25.02.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 04-202341

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO
LTD
OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1992

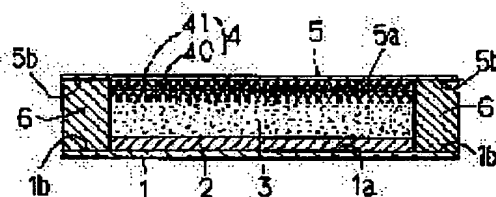
(72)Inventor : NAKAI KENJI
HIGASHIMOTO KOJI
HIRONAKA KENSUKE
HAYAKAWA TAKUMI
NAKANAGA TAKEFUMI
TANIGUCHI MASATOSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium solid electrolyte secondary battery which keeps its discharge capacity high and can thereby suppress the generation of dendrites.

CONSTITUTION: A carbonaceous material 4 which traps lithium ions is disposed near a negative electrode. The carbonaceous material 4 is a sheet of carbonaceous porous body, which is divided along its thickness into two layers, one (40) of which is buried into a layer 3 of solid electrolyte. Metal lithium is packed in the other layer 41 to form a layer of negative electrode active material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3065797

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-52891

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int. Cl.⁴

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-202341
(22)出願日 平成4年(1992)7月29日

(71)出願人 000001203
新神戸電機株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(71)出願人 000206901
大塚化学株式会社
大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(72)発明者 中井 賢治
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内
(72)発明者 東本 晃二
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内
(74)代理人 弁理士 松本 英俊 (外1名)

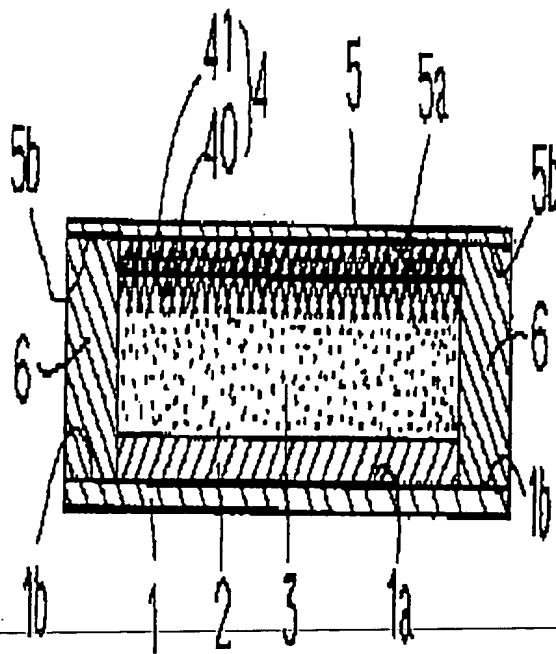
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 放電容量を高く維持してデントライトの生成を抑制できるリチウム固体電解質二次電池を得る。

【構成】 負極側にリチウムイオンをトラップする炭素質物4を配置する。炭素質物4をシート状炭素質多孔体とし、シート状炭素質多孔体を厚み方向に二つに分けた二つの層部分の一方の層部分40を固体電解質層3中に埋設する。他方の層部分41に金属リチウムを充填して負極活物質層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質として固体電解質が用いられ、負極側にリチウムイオンをトラップする炭素質物が配置されているリチウム二次電池であって、前記炭素質物の少なくとも一部が前記電解質中に配置されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記炭素質物はシート状炭素質多孔体として形成されており、該シート状炭素質多孔体を厚み方向に二つに分けてなる二つの層部分の一方の層部分が前記電解質中に埋設され、他方の層部分に負極活物質材料が充填されて負極活物質層が形成されている請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記炭素質物は炭素材粉末または炭素材繊維からなり、前記電解質は主固体電解質層と該主固体電解質層とは別個に形成された補助固体電解質層とからなり、前記補助固体電解質層中に前記炭素質物が配置されており、負極活物質としてのリチウムの量が正極活物質の充放電可逆性を損わない量に限定されている請求項1に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリチウム二次電池に関するものであり、特に電解質として固体電解質が用いられ、負極側にリチウムイオンをトラップする炭素質物が配置されているリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般的にリチウム二次電池は、リチウムまたはリチウム合金からなる負極活物質層と正極活物質層とが、電解質層を介して積層されて構成されており、負極活物質層及び正極活物質層にはそれぞれ端子の機能を果たす負極集電体及び正極集電体が密着して配置されている。リチウム二次電池は、比較的電圧が高く、またエネルギー密度が高く、しかも自己放電が少なく長期保存ができる等の優れた特性を有しているため時計、電卓、カメラ等の駆動電源及びICのバックアップ電源等に用いられている。しかしながら、一般的にリチウム二次電池では放電により電解質中に溶解した負極活物質（金属リチウム）が充電時に析出して電気化学的に不活性な針状結晶（デンドライト）を作る。このデンドライトは充放電が繰り返されると徐々に成長し、最悪の場合にはデンドライトが電解質層を突き破って正極活物質層に到達し、内部短絡を起こすという問題があった。そこで特開平2-215062号公報に示されるように、電解質として電解液を用いたリチウム二次電池において、負極集電体と負極活物質層との間にリチウムイオンをトラップする炭素質物を含む担持体を配置し、炭素質物にリチウムイオンをトラップさせてデンドライトの発生を抑制する技術が提案された。この担持体は、セルローズ

等からなる炭素質物の粉末とアルミニウム等の金属粉末とを混合した後に圧縮成形して作られている。そしてこの担持体に負極活物質を担持させ、セパレータを介して正極活物質と積層する。またリチウムと炭素とを混合した混合物を圧縮成形して炭素質物を負極側に配置することも行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のように圧縮成形により成形した成形体内に炭素質物を配置したものを、固体電解質を用いるリチウム二次電池に用いた場合には、必ずしも十分な容量を得ることができないという問題が生じる。これは炭素質物を含む成形体と固体電解質との接触面積を増やすことに限界があるためであると考えられる。

【0004】本発明の目的は、電解質として固体電解質が用いられ、負極側にリチウムイオンをトラップする炭素質物が配置されているリチウム二次電池において、電池の放電容量を高く維持でき、しかもデントライトの生成を抑制できるリチウム二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、電解質として固体電解質が用いられ、負極側にリチウムイオンをトラップする炭素質物が配置されているリチウム二次電池を対象として、炭素質物の少なくとも一部を電解質中に配置する。

【0006】請求項2の発明は、炭素質物をシート状炭素質多孔体として形成し、該シート状炭素質多孔体を厚み方向に二つに分けた二つの層部分の一方の層部分を電解質中に埋設する。そして他方の層部分に負極活物質材料を充填して負極活物質層を形成する。

【0007】請求項3の発明は、炭素質物を炭素材粉末または炭素材繊維から構成し、電解質を主固体電解質層と該主固体電解質層とは別個に形成された補助固体電解質層とから構成する。そして補助固体電解質層中に炭素質物を配置し、負極活物質としてのリチウムの量を正極活物質の充放電可逆性を損わない量に限定する。

【0008】

【作用】請求項1の発明のように、炭素質物の少なくとも一部を電解質中に配置すると、炭素質物と固体電解質との接触面積が増加する。そのため電池を充電するとリチウムイオンは炭素質物に十分にトラップされることになり、容量の低下を抑制できる。

【0009】請求項2の発明によれば、炭素質物をシート状炭素質多孔体として形成するので、炭素質物の導電性が高く、しかも電解質が多孔内に入り込むため、炭素質物と固体電解質との接触面積を大きくすることができる。また固体電解質中に埋設しない層部分に負極活物質材料を充填するので、炭素質物が負極活物質の担持体としての機能を果たす。

【0010】請求項3の発明によれば、負極活物質としてのリチウムの量を正極活物質の充放電可逆性を損わない量に限定するので、電池が完全放電されるとリチウムは全て電解質の主固体電解質層内に溶出する。そして、電池が充電されると固体電解質内に溶出した負極活物質は補助固体電解質層内の炭素質物にトラップされる。この場合、炭素質物はリチウムイオンを伝導する固体電解質によって覆われているため、炭素質物にリチウムイオンが十分にトラップされる。またリチウムの量を正極活物質の充放電可逆性を損わない量に限定しているため、電池を完全放電しても正極活物質を再度充電することができる。そのため、電池に充放電を繰り返しても電池の容量を高く維持できるという利点がある。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明の一実施例のリチウム二次電池の断面を模式的に示した図である。図において、1は正極集電体、2は正極活物質層、3は固体電解質層、4は炭素質物を構成する炭素繊維不織布、5は負極集電体、そして6はホットメルトである。正極集電体1はニッケル箔等の金属箔により形成されている。正極活物質層2は正極集電体1の一方の面1aに配置されたキセロゲル膜の五酸化バナジウム ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) により形成されている。この正極活物質層2は、正極集電体1の表面1a上に正極活物質層2を囲む外周端面1bを残すように形成されている。固体電解質層3は正極活物質層2上に密着した状態で形成されており、具体的にはイオン伝導性を有するメトキシオリゴエチレンオキシポリホスファゼン (MEP) と過塩素酸リチウム ($LiClO_4$) との混合物により $320\mu m$ の厚みに形成されている。炭素質物としては線径が $5\sim 10\mu m$ の炭素繊維不織布4からなるシート状炭素質多孔体を用いている。ちなみに炭素繊維不織布4としては、大日本インキ工業株式会社がS-256の名称で販売しているものを用いることができる。本実施例では炭素繊維不織布4を厚み方向に二つに分けて二つの層部分40及び41とし、一方の層部分40 ($170\mu m$ の厚み) は固体電解質層3を形成する際にその表面側部分中に埋設されている。他方の層部分41にはリチウム金属からなる負極活物質材料が充填されて厚みが約 $30\mu m$ の負極活物質層が形成されている。固体電解質層3中に埋設される層部分40の厚みは、放電時のリチウムの溶出を妨げることなく、しかも充電時にリチウムのトラップを十分に行えるようにする。負極集電体5は正極集電体1と同寸法、同サイズの集電体である。正極集電体1と負極集電体5とは、それぞれ電池の外装ケースの一部を構成し、且つ出力端子の機能を果たしている。ホットメルト6は、加熱されると表面側から溶融して接着性を示す粘着剤材であって、集電体1及び5の外周端面1b及び5bに対応した輪郭形状を呈するリングになっている。具体的

にはポリオレフィン系樹脂から形成されている。集電体1及び5の外周端面1b及び5bがホットメルト6に接続されて電池が組み立てられている。

【0012】尚本実施例ではシート状炭素質多孔体として炭素繊維不織布を用いたが、シート状炭素質多孔体はリチウムイオンを十分にトラップできる炭素質材料から形成されて固体電解質が十分に含浸する多孔体であればよく、炭素繊維不織布または炭素質粉末にテフロン粉末等の結着剤を加えて混練したものを成形したもの等を用いることができる。

【0013】次にこのリチウム二次電池の製造方法について説明する。まず五酸化バナジウム (V_2O_5) を溶融、急冷してアモルファスの V_2O_5 3重量%のゾル溶液を作った。次にこのゾル溶液を厚み $20\mu m$ のニッケル箔からなる正極集電体1の一方の表面1aにスクリーン印刷等により塗布した後、これを乾燥させて正極集電体1の表面1aに厚み約 $20\mu m$ の五酸化バナジウムキセロゲル膜 ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) からなる正極活物質層2を作った。次に、ポリホスファゼン誘導体の一種であるメトキシオリゴエチレンオキシポリホスファゼン (MEP) 20重量%と該MEPに対して 1 mol/l の $LiClO_4$ とを1、2-ジメトキシエタン (DME) 中に溶かして固体電解質用溶液を作り、この溶液を正極活物質層2を全体的に覆うようにして正極活物質層2上に塗布した。そして、DMEを揮発して厚み $100\mu m$ の一方の固体電解質層半部を作った。

【0014】次に線径 $10\mu m$ の炭素繊維からなる厚み 0.2 mm の炭素繊維不織布4に金属リチウムを蒸着して厚み約 $30\mu m$ の層部分41に重量1.1mgの金属リチウムからなる負極活物質材料が充填された部材を作った。次にこの部材の層部分41側の側面に導電性接着剤を用いて負極集電体5を接着した。次に炭素繊維不織布4の層部分40 (負極活物質材料が充填されていない部分) 内に前述の固体電解質層半部を作る際に用いた固体電解質用溶液と同材料の固体電解質用溶液を含浸し、DMEを揮発して、層部分40が埋設された他方の固体電解質層半部を形成した。

【0015】次に、正極集電体1の外周端面1bにホットメルト6を載置した後に、一方の固体電解質層半部と他方の固体電解質層半部とが密着するように他方の固体電解質層半部等を備えた負極集電体5を一方の固体電解質層半部と他方の固体電解質層半部はそれぞれ粘着性を有しているため、各半部は互いに密着して厚み $320\mu m$ の固体電解質層3を形成する。次に加熱によりホットメルト6を集電体1及び5の外周端面1b及び5bに接続して、リチウム二次電池を完成した。

【0016】本実施例の電池を放電すると、層部分41内の金属リチウムは固体電解質層3内に溶出する。そして、電池が充電されると固体電解質層3内に溶出した金

属リチウムは固体電解質層3内に埋設された層部分40を構成する炭素繊維にトラップされる。

【0017】本実施例の固体電解質電池の特性を調べるために各種の電池a1及びb～dを製造した。電池a1は本実施例の電池である。電池bは電池内に炭素質物を配置せず、厚み30 μ mで重量25mgのリチウム箔を用いて負極活物質層を形成した従来の電池である。電池cは電池内に炭素質物を配置せず、厚み100 μ mで重量83mgのリチウム含有量27重量%のリチウム-アルミニウム合金箔を用いて負極活物質層を形成した従来の電池である。この電池cは負極活物質層を合金により形成してデンドライトの生成を抑制している。電池dは炭素：リチウムの原子比が6：1で重量200mgのリチウム黒鉛層間化合物を用いて負極活物質層を形成した従来

の電池である。これらの電池a1及びb～dを充放電電流100 μ A/cm²、放電終止電圧2.0V、充電カット電圧4.2V(25℃)の条件で充放電を繰り返して、各電池の充放電特性を測定した。図2はその測定結果を示している。本図より本発明の実施例の電池a1は従来の電池b～dに比べて放電容量が高いのが判る。特に電池bは電池内に炭素質物を配置せず、金属リチウムのみで負極活物質層を形成しているので大幅に充放電特性が低下している。

【0018】次に各電池a1及びb～dの電池電圧(起電力)を測定したところ表1に示されるような結果を得た。

【0019】

【表1】

電池	a1	b	c	d
起電力(V)	3.9	3.9	3.7	3.6

本表より本発明の実施例の電池a1は従来の電池c、dに比べて起電力が高く、金属リチウムのみで負極活物質層を形成した電池bと等しい起電力を得られるのが判る。これは実施例の電池a1は従来の電池c、dに比べて負極活物質の含有量を高めることができ、電池bとはほぼ等しい含有量にできるためである。

【0020】次に各電池a1及びb～dを500 μ A/cm²の高密度電流で放電した測定結果と、500 μ A/cm²の高密度電流で充電した測定結果とをそれぞれ図3及び図4に示す。両図より、本発明の実施例の電池a1は金属リチウムのみで負極活物質層を形成した電池bと同じ特性曲線を示しているのが判る。また両図より本発明の実施例の電池a1は従来の電池c、dに比べて高密度電流で放電及び充電を行うと放電容量及び充電容量を高くできるのが判る。これも実施例の電池a1は従来の電池c、dに比べて負極活物質の含有量を高めることができ、電池bとはほぼ等しい含有量にできるためである。

【0021】以上の試験結果より本実施例の電池a1は起電力、放電容量及び充電容量を維持できる上に極板間の短絡を起こすデンドライトの生成を抑制できるのが判る。図5は本発明の他の実施例の概略断面図である。この実施例のリチウム二次電池は固体電解質層7及び炭素質物を除いて、図1に示す実施例のリチウム二次電池と同じ構造を有しているため、ここでは固体電解質層7と炭素質物について説明し、他の部分については説明を省略する。固体電解質層7は主固体電解質層70と該主固体電解質層70とは別個に形成された補助固体電解質層71とから構成されている。主固体電解質層70と補助固体電解質層71とは共にイオン伝導性を有するメトキシオリゴエチレンオキシポリホスファゼン(MEP)と過塩素酸リチウム(LiClO₄)との混合物により形成されている。補助固体電解質層71を作る際には、上

記混合物中に炭素材粉末または炭素材繊維を添加しており、その結果補助固体電解質層71内には炭素材粉末または炭素材繊維が炭素質物として配置されている。補助固体電解質層71中における炭素質物の量割合は、充電時にリチウムのトラップが十分に行え、且つ放電時にトラップしたリチウムを溶出できる量にする。本実施例の電池では補助固体電解質層71の重量に対して30～80重量%とするのがよい。電池の製造時においては、図2に示すように補助固体電解質層71と主固体電解質層70との間に補助固体電解質層71上に蒸着により形成した金属リチウムからなる負極活物質膜8が配置されている。本実施例ではこの負極活物質膜8は電池を放電した際に消失する。そのため一度放電が行われると主固体電解質層70と補助固体電解質層71とはほぼ密着状態となる。本実施例では負極活物質膜8を形成する金属リチウムの量は正極活物質の充放電可逆性を損わない量に限定しているため、電池を完全放電しても正極活物質を再度充電することができる。

【0022】次にこの実施例の固体電解質層を製造する方法について説明する。まずポリホスファゼン誘導体の一種であるメトキシオリゴエチレンオキシポリホスファゼン(MEP)20重量%と該MEPに対して1mol/lのLiClO₄とを1、2-ジメトキシエタン(DME)中に溶かして固体電解質用溶液を作り、この溶液を正極活物質層2を全体的に覆うようにして正極活物質層2上に塗布した。そして、これを乾燥してDMEを揮発し、厚み100 μ mの主固体電解質層70を作った。

【0023】次に前述の主固体電解質層70を作る際に用いた固体電解質用溶液と同材料の固体電解質用溶液を粒子径3～10 μ mの黒鉛の粉末に電子伝導性を損わず且つ固体電解質のイオン伝導性を損わない程度に滴下し、これを十分混練してスラリーを作った。尚、本実

施例では黒鉛100mgに対して2mlの固体電解質用溶液を滴下した。次にこのスラリーを負極集電体5の表面5aに印刷等により塗布した後に、これを必要に応じて加温、減圧してDMEを揮発して厚み100 μ mの補助固体電解質層71を作った。尚、補助固体電解質層71内において固体電解質はイオンを伝導するだけでなく炭素材粉末のバインダーとしても作用している。次に補助固体電解質層71上に金属リチウム1.8mgを蒸着して厚み2 μ mの負極活物質膜8を形成した。リチウム量は、正極活物質層2中のV2O5（正極活物質）の重量の 4.42×10^{-2} 倍以上5.77 $\times 10^{-2}$ 倍以下の範囲の重量に限定されている。尚、負極活物質膜8はスパッタリングによって形成することもできる。

【0024】次に正極集電体1の外周端面1bにホットメルト6を載置した後に、負極活物質膜8と主固体電解質層70とが密着するように負極活物質膜8等を備えた負極集電体5を主固体電解質層70等を備えた正極集電体1上に載置した。固体電解質層7以外は図1に示す実施例のリチウム二次電池を製造する方法と同様の方法で製造した。

【0025】この実施例の電池を完全放電すると、負極活物質膜8を形成する金属リチウムは全て主固体電解質層70内に溶出する。そして、電池が充電されると固体電解質内に溶出した金属リチウムは補助固体電解質層71内の炭素質物にトラップされる。

【0026】本実施例の固体電解質電池の特性を調べるために各種の電池a2及びb～dを用いて試験を行った。電池a2は図2に示される実施例の電池であり、電池b～dは前述した試験に用いた従来の各電池である。これらの電池a2及びb～dを充放電電流100 μ A/cm²、放電終止電圧0.0V（完全放電）、充電カット電圧4.2V（25℃）の条件で充放電を繰り返して、各電池の充放電特性を測定した。図6はその測定結果を示している。本図より本発明の実施例の電池a2は従来の電池b～dに比べて充放電を繰り返しても放電容量を高く維持できるのが判る。

【0027】次に図1に示される実施例の電池a1及び図2に示される実施例の電池a2と従来の電池dとに前述の条件で150回充放電を繰り返した後に、各電池を25℃の温度下で40 μ A/cm²の電流密度で2Vまで定電流連続放電を行い、各電池の放電特性を測定した。図7はその測定結果を示している。本図より本発明の実施例の電池a1及びa2は従来の電池dに比べて放電容量が高いのが判る。

【0028】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、炭素質物の少なくとも一部を固体電解質層中に配置するので、電池を充電するとリチウムイオンは炭素質物に十分にトラップされる。そのため本発明によれば、容量の低下を抑制できるリチウム二次電池を得ることができる。

【0029】請求項2の発明によれば、炭素質物の導電性が高く、しかも固体電解質が多孔内に入り込むため、炭素質物と固体電解質との接触面積を大きくすることができる。そのため、電池の容量を高く維持することができる。また固体電解質中に埋設しない層部分に負極活物質材料を充填するので、炭素質物が負極活物質の担持体としての機能を果たす。

【0030】請求項3の発明によれば、負極活物質としてのリチウムの量を正極活物質の充放電可逆性を損わない量に限定され、炭素質物がリチウムイオンを伝導する固体電解質によって覆われているため、炭素質物にリチウムイオンが十分にトラップされる。またリチウムの量を正極活物質の充放電可逆性を損わない量に限定しているので、電池に充放電を繰り返しても電池の容量を高く維持できるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例のリチウム二次電池の断面を模式的に示した図である。

【図2】 試験に用いたリチウム二次電池の充放電特性を示す図である。

【図3】 試験に用いたリチウム二次電池を高密度電流で放電した測定結果を示す図である。

【図4】 試験に用いたリチウム二次電池を高密度電流で充電した測定結果を示す図である。

【図5】 本発明の他の実施例のリチウム二次電池の製造時における概略断面図である。

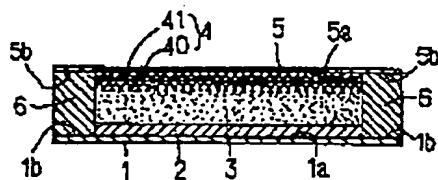
【図6】 試験に用いたリチウム二次電池の充放電特性を示す図である。

【図7】 試験に用いたリチウム二次電池の高率放電特性を示す図である。

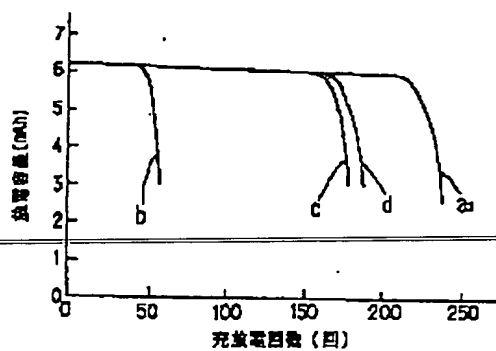
【符号の説明】

- 2 正極活物質層
- 3, 7 固体電解質層
- 4 炭素繊維不織布
- 40, 41 層部分
- 70 主固体電解質層
- 71 補助固体電解質層

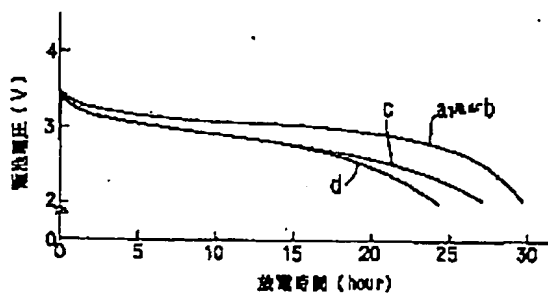
【図1】



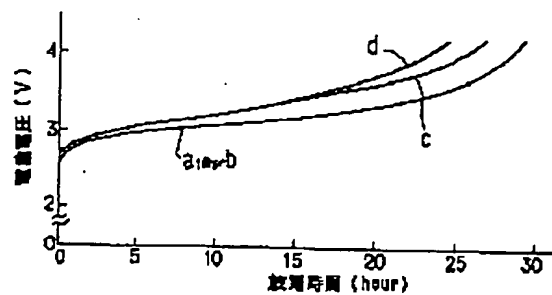
【図2】



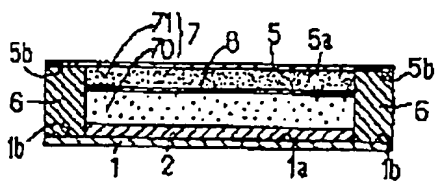
【図3】



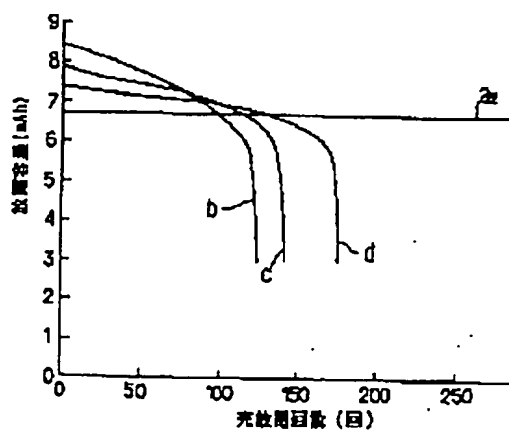
【図4】



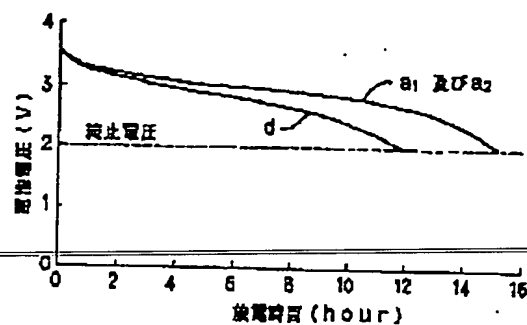
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 弘中 健介
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神
戸電機株式会社内
(72)発明者 早川 他▲▼美
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神
戸電機株式会社内

(72)発明者 中長 偉文
徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大
塚化学株式会社徳島研究所内
(72)発明者 谷口 正俊
大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
大塚化学株式会社内